

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-057998**

(43)Date of publication of application : **25.02.1992**

(51)Int.Cl.

D21H 19/44
C08F255/00
C08L 51/06

(21)Application number : **02-171447**

(71)Applicant : **SANNOPUKO KK**

(22)Date of filing : **28.06.1990**

(72)Inventor : **HAYASHI YOSHIHIRO
TAKESHITA KAZUHIRO
HIGUCHI AKINORI**

(54) LUBRICANT FOR PIGMENT-COATED PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject lubricant composed of an aqueous dispersion of a specific modified polyolefin and suitable for lubrication and dust-prevention in the production of pigment-coated paper.

CONSTITUTION: The objective lubricant is an aqueous dispersion of a modified polyolefin having an acid value of 3-250mgKOH/g and a penetration of ≥ 1 dmm and containing, as essential components, (A) an addition product produced by the radical addition reaction of (i) a 2-22C (un)saturated monobasic fatty acid to (ii) a polyolefin having a number-average molecular weight of 100-15,000 and containing 0.1-20 double bonds per one molecule and/or (B) an addition reaction product or copolymer produced by the radical addition reaction or copolymerization of (iii) an unsaturated polybasic carboxylic acid (anhydride) (partial ester) to (iv) a polyolefin having a number-average molecular weight of 100-15,000 and containing 0-20 double bonds per one molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-57998

⑬ Int. Cl.⁵

D 21 H 19/44
C 08 F 255/00
C 08 L 51/06

識別記号

MQC
LLD

庁内整理番号

7142-4J
7142-4J
9158-3B

⑭ 公開 平成4年(1992)2月25日

D 21 H 1/28 Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 顔料塗被紙用潤滑剤

⑯ 特 願 平2-171447

⑰ 出 願 平2(1990)6月28日

⑱ 発 明 者 林 良 宏 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンノブコ株式会
社内
⑱ 発 明 者 竹 下 和 宏 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンノブコ株式会
社内
⑱ 発 明 者 樋 口 章 憲 京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンノブコ株式会
社内
⑲ 出 願 人 サンノブコ株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地
⑳ 代 理 人 弁理士 船越 康弘

明 細 書

1. 発明の名称

顔料塗被紙用潤滑剤

2. 特許請求の範囲

1. 数平均分子量が100~15000 かつ1分子当りの二重結合を0.1~20個有するポリオレフィン(1)にラジカル生成化合物の存在下炭素数2~22の飽和1価脂肪酸または不飽和1価脂肪酸を付加反応させて得られる付加反応物(A)および/または、数平均分子量が100~15000 かつ1分子当りの二重結合を0~20個有するポリオレフィン(2)にラジカル生成化合物の存在下不飽和多価カルボン酸またはその無水物、あるいはこれらの部分エステル化物を付加反応又は共重合させて得られる付加反応物または共重合物(B)を必須成分とする、酸価が3~250 mgKOH/gr、針入度が1dmm以上のポリオレフィン変性物[I]の水性分散液からなる顔料塗被紙用潤滑剤。

2. 該ポリオレフィン変性物[I]がアンモニア、アミン化合物、周期律表第I族、第II族、第

III族または第IV族金属の少なくとも1種の塩または部分塩である請求項1記載の潤滑剤。

3. 該ポリオレフィン変性物[I]が非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤または水溶性高分子から選ばれる少なくとも1種の乳化分散剤により乳化あるいは可溶化分散された請求項1または2記載の潤滑剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、顔料塗被紙用潤滑剤に関し、更に詳しくは顔料塗被紙製造における潤滑、ダスティング防止のための顔料塗被紙用潤滑剤に関する。

[従来の技術]

従来、顔料が塗被されたオフセット用紙、グラビア用紙、板紙あるいはキャストコート紙などの塗被紙製造における潤滑剤として、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、低分子量ポリエチレンの水性分散液が主として使用されてきた。またパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの石油ワックス、液状炭化水素

油、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸硫酸化油、脂肪族リン酸エステル、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体、あるいはこれらの水性分散液の利用も知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これらの潤滑剤は潤滑性付与効果、ダスティング防止効果が未だ弱く、塗被紙例えばガラス転移点の低いバインダーを低バインダーレベルで使用したグラビア用紙のスーパーカレンダー掛け、あるいは塗被板紙を 120～160 ℃ の高温で行うグロスカレンダー掛けにおいてダスティングの発生を抑制しきれない問題があった。また、これらの潤滑剤を用いたキャストコート紙の製造においては直接キャスト法、ゲル化キャスト法あるいはリウエットキャスト法のいずれにおいても、生産性向上のために操業スピードを速めるとキャストドラムでのドラムビックの発生などによるキャストドラムの汚れ、離型不良を引き起こした。これらのカレンダーあるいはドラムに汚れが発生すると、しばしば操業を停止し、カレンダー

ロールあるいはドラムの清掃をしなければならない問題があった。これらの対処として潤滑剤の添加量を増やすことにより少しは改善できるが満足できるものではなく、紙の滑りすぎ、印刷適性の悪化を引き起こし易いなどの問題があった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、従来の潤滑剤に比較し、スーパーカレンダー、グロスカレンダーあるいはキャストドラムなどにおけるダスティング防止効果に優れ、長時間の連続操業を可能とする潤滑剤について鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は数平均分子量が 100～15000 かつ 1 分子当りの二重結合を 0.1～20 個有するポリオレフィン(1) にラジカル生成化合物の存在下炭素数 2～22 の飽和 1 価脂肪酸または不飽和 1 価脂肪酸を付加反応させて得られる付加反応物(A) および/または、数平均分子量が 100～15000 かつ 1 分子当りの二重結合を 0～20 個有するポリオレフィン(2) にラジカル生成化合物の存在下不飽和多価カルボン酸またはその無水物、あるいはこ

れらの部分エステル化物を付加または共重合させて得られる付加反応物または共重合物(B)を必須成分とする、酸価が 3～250 mgKOH/gr、針入度が 1 dmm 以上のポリオレフィン変性物〔I〕の水性分散液からなる顔料塗被紙用潤滑剤に関する。

〔発明の構成・作用〕

該付加反応物(A)を構成する該ポリオレフィン(1)は、数平均分子量が 100～15000 かつ 1 分子当りの二重結合を 0.1～20 個有するポリオレフィンであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、イソアミレン等の α -オレフィンあるいはブタジエン等の共役二重結合を有するオレフィンを単独重合または共重合して得られる α 位またはその他の位置に二重結合を有するポリオレフィン、中～高分子量のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマーを熱または酸化分解して得られる低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量エチレン-プロピレンコポリマーなどのポリオレフィンがあげられ、また α 位に二重結合を有するポリオ

レフィンを更に重合度 2～250 で重合したポリオレフィンもあげられる。これらのうちで好ましくは、数平均分子量が 150～10000 かつ 1 分子当りの二重結合を 0.3～15 個有するポリオレフィンであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、イソアミレン等の α -オレフィンを単独重合または共重合して得られる α 位またはその他の位置に二重結合を有するポリオレフィンまたはこの α 位に二重結合を有するポリオレフィンを更に重合度 2～100 で重合してなるポリオレフィン、ポリブタジエン、中～高分子量のポリエチレン、ポリプロピレンを熱または酸化分解して得られる低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンである。更に好ましくは、数平均分子量が 150～8000 かつ 1 分子当りの二重結合を 0.5～10 個有するポリオレフィンであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、イソアミレン等の α -オレフィンを単独重合または共重合して得られる α 位に二重結合を有するポリオレフィンまたはこの α 位に二重結合を有するポリオレフィ

ンを重合度 2~50で重合したポリオレフィン、中〜高分子量のポリエチレンを熱または酸化分解して得られる低分子量ポリエチレンである。

数平均分子量が 100未満あるいは15000 より大きい場合は、得られる該付加反応物(A)の潤滑性付与効果が低下し好ましくない。また1分子当りの二重結合が 0.1未満の場合は、飽和1価脂肪酸または非重合性の二重結合を有する不飽和脂肪酸の付加反応が起こりにくく、また得られる該付加反応物(A)の水性分散液の紙塗被塗料中での機械安定性が低下し好ましくない。1分子当りの二重結合が20を超える場合は、得られる該付加反応物(A)の潤滑性付与効果が低下し好ましくない。

該ポリオレフィン(1)に付加反応させる炭素数 2~22の飽和1価脂肪酸または不飽和1価脂肪酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、

パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ペヘン酸などの飽和1価脂肪酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブテン酸、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、オクタデセン酸(オレイン酸を含む)、ガドレン酸およびエルカ酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和1価脂肪酸があげられる。これらのうちで好ましいものは該オレフィン(1)に付加反応をさせ易く、脂肪酸単独の重合物が副生しにくい炭素数 2~22の飽和1価脂肪酸、4-オクテン酸、オレイン酸などの非重合性二重結合を有する不飽和1価脂肪酸であり、更に好ましいものは炭素数 3~18の飽和1価脂肪酸である。炭素数が22を超えると該ポリオレフィン(1)への付加反応が起こりにくく好ましくない。

該付加反応物または共重合物(B)を構成する該ポリオレフィン(2)としては、数平均分子量が

100~15000 かつ1分子当りの二重結合を0~20個有するポリオレフィンであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、イソアミレン等の α -オレフィン、あるいはブタジエン等の共役二重結合を有するオレフィン等を単独重合又は共重合して得られる飽和または不飽和基を有するポリオレフィン、中〜高分子量のポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマーを熱または酸化分解して得られる低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量エチレン-プロピレンコポリマーなどのポリオレフィンがあげられる。また α 位に二重結合を有するポリオレフィンを更に重合度 2~250で重合したポリオレフィンもあげられる。これらのうちで好ましくは数平均分子量が 150~10000 かつ1分子当りの二重結合を 0~15個有するポリオレフィンであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、イソアミレン等の α -オレフィンを単独重合または共重合して得られるポリオレフィン、中〜高分子量のポリエチレン、ポリプロピ

レンを熱または酸化分解して得られる低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンである。更に好ましくは数平均分子量が 150~8000かつ1分子当りの二重結合を0.05~10個有するポリオレフィンであり、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、イソアミレン等の α -オレフィンを単独重合または共重合して得られるポリオレフィン、中〜高分子量のポリエチレン、ポリプロピレンを熱または酸化分解して得られる低分子量ポリエチレンまたは低分子量ポリプロピレンである。

該付加反応物(A)の酸価は、通常 3~250 mg KOH/gr、好ましくは 5~150 mg KOH/gr、更に好ましくは 8~100 mg KOH/grである。酸価が3 mg KOH/gr未満のときは水性分散液の製造が困難であり、かつその水性分散液の安定性が劣る。また酸価が250 mg KOH/grを超える場合は潤滑性付与効果が低下する。

該ポリオレフィン(2)に付加または共重合させる不飽和多価カルボン酸またはその無水物、ある

いはこれら部分エステル化物としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和多価カルボン酸またはその無水物があげられ、あるいはこれらの不飽和多価カルボン酸またはその無水物とメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデカノールなどのモノヒドロキシル化合物、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類などとの部分エステル化物があげられる。これらのモノヒドロキシル化合物は、多価カルボン酸またはその無水物1モルに対して1.5モル以下、好ましくは1モル以下、更に好ましくは0.6モル以下の割合でエステル化され、使用に供せられる。また部分エステル化は、不飽和多価カルボン酸またはその無水物を予め部分エステル化し反応に供してもよく、また該ポリオレフィン(2)と不飽和多価カルボン酸またはその無水物との付加反応物または共重合物(B)を製造後に部分エステル化してもよい。該付加反応物また

たはそれぞれを単独で使用する事ができる。ただし、それぞれを単独で使用するより、両者を混合して使用した方が極めて良好な潤滑性付与効果、水性分散液の安定性が得られやすいので好ましい。両者を混合して使用する場合、該付加反応物(A)と該付加反応物または共重合物(B)との混合割合は特に限定されないが、重量比で、通常98:2~2:98、好ましくは90:10~10:90、更に好ましくは80:20~20:80である。

該ポリオレフィン変性物[I]の酸価は、通常3~250 mgKOH/gr、好ましくは5~150 mgKOH/gr、更に好ましくは8~100 mgKOH/grである。酸価が3 mgKOH/gr未満のときは水性分散液の製造が困難であり、酸価が250 mgKOH/grを超える場合は潤滑性付与効果が低下し好ましくない。

該ポリオレフィン変性物[I]の針入度は、通常1dmm以上、好ましくは2dmm以上、更に好ましくは5dmm以上である。針入度が1dmm未満の場合は潤滑性付与効果が低下する。

該ポリオレフィン変性物[I]の密度は、該ポ

は共重合物(B)の酸価は、通常3~250 mgKOH/gr、好ましくは5~150 mgKOH/gr、更に好ましくは8~100 mgKOH/grである。酸価が3 mgKOH/gr未満のときは水性分散液の製造が困難であり、かつその水性分散液の安定性が劣る。また酸価が250 mgKOH/grを超える場合は潤滑性付与効果が低下する。

ラジカル生成化合物としては、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クミルハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのアルキルパーオキシド、アシルパーオキシドあるいは付加させる脂肪酸の過酸化物などの有機過酸化物、過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物などがあげられる。これらのうちで好ましいものは有機過酸化物である。

該ポリオレフィン変性物[I]としては、該付加反応物(A)と、該付加反応物または共重合物(B)とを任意の割合で混合して使用するか、ま

りオレフィン変性物[I]をアンモニア、アミン化合物、周期律表第Ⅰ族~第Ⅳ族金属により塩または部分塩とする前の組成物として、通常0.80~1.00gr/cc、好ましくは0.82~0.98gr/cc、更に好ましくは0.83~0.96gr/ccである。密度が0.80gr/cc未満あるいは1.00gr/ccを超える場合は潤滑性付与効果が低下する。

該ポリオレフィン変性物[I]の融点は、通常200℃以下、好ましくは150℃以下、更に好ましくは40~120℃である。融点が160℃を超える場合は潤滑性付与効果が低下し好ましくない。

また該ポリオレフィン変性物[I]には、必要により融点40~100℃のパラフィン系ワックス、フィッシャーートロブシュワックス、酸価パラフィン、モンタン酸ワックス、低分子量ポリオレフィン、低分子量酸化ポリオレフィン等を添加配合し使用に供しても良い。これらの配合量は、通常80%以下、好ましくは50%以下、更に好ましくは30%以下である。

該ポリオレフィン変性物[I]の塩または部分

塩としては、アンモニア、アルキルアミン〔モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなど〕、アルカノールアミン〔モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど〕、エチレンジアミンおよびポリエチレンポリアミン〔ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなど〕などのアミン化合物、周期律表第Ⅰ族金属〔リチウム、ナトリウム、カリウムなど〕、第Ⅱ族金属〔マグネシウム、カルシウム、亜鉛など〕、第Ⅲ族金属〔アルミニウムなど〕、または第Ⅷ族金属〔鉄、コバルト、ニッケルなど〕などの塩が挙げられる。これらの塩のうち好ましいものはアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムおよび亜鉛の塩である。これらの塩は該ポリオレフィン変性物〔Ⅰ〕の酸価の一部を塩としてもよく、全部を塩としても良い。

該ポリオレフィン変性物〔Ⅰ〕の乳化分散剤と

しては、非イオン界面活性剤〔ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（エチレンオキシドが通常 4~70モル、好ましくは 5~20モル付加物）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（エチレンオキシドが通常 4~70モル、好ましくは 5~20モル付加物）、ポリオキシエチレンアルキルエステル（エチレンオキシドが通常 4~70モル、好ましくは 5~25モルのポリエチレングリコールのモノ、ジエステル）、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物（モノステアリルグリセライドエチレンオキシド付加物など）、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物およびポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物などのポリエチレングリコール型、脂肪酸モノ、ジまたはトリグリセライド、ソルビトールまたはソルビタンの脂肪酸エステル、脂肪酸モノ、ジまたはトリアルカノールアミドなどの多価アルコール型〕、アニオン界面活性剤〔ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸

塩、1-ヘキサデセンのシルホン酸ナトリウムなどの α -オレフィンスルホン酸塩、N-メチル-N-オレイルタウリン、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩、テトラデシルシルホン酸ナトリウム、ヘキサデシルシルホン酸ナトリウム、石油シルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩、 α -スルホバルミチン酸ナトリウムなどの α -スルホ脂肪酸塩、ポリオキシエチレンステレン化フェニルエーテルシルホン酸塩および縮合度 2~12のナフタレンシルホン酸塩ホルマリン縮合物などのシルホン酸塩型アニオン界面活性剤、ステアリル硫酸カリウムなどのアルキル硫酸エステル塩、硫酸化ヒマシ油などの硫酸化油脂塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩およびステアリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩などの脂肪酸硫酸エステル塩などの硫酸エステル型アニオン界面活性剤、オレイン酸カリウムおよびステアリン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩型アニオン界面活性剤、高級アルコールエチレ

ンオキシド付加物のリン酸エステル塩などのリン酸エステル型アニオン界面活性剤など〕、両性界面活性剤〔アミノ酸型両性界面活性剤などのカルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、シルホン酸塩型両性界面活性剤およびリン酸エステル塩型両性界面活性剤など〕あるいは水溶性高分子〔カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコールおよびポリアクリル酸ナトリウムなどのポリカルボン酸塩など〕が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（エチレンオキシド 5~20モル付加物）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（エチレンオキシド 5~20モル付加物）、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩、石油シルホン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、縮合度

2～12のナフタレンスルホン酸ナトリウム、高級アルコールエチレンオキシド付加物のリン酸エステル塩およびアミノ酸型両性界面活性剤である。

乳化分散剤の使用割合は、該ポリオレフィン変性物〔I〕の100重量部に対して非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤または水溶性高分子より選ばれる少なくとも一種の乳化分散剤が0.5～100重量部、好ましくは3～50重量部、さらに好ましくは6～30重量部である。0.5重量部未満では安定な乳化分散液が得られず、100重量部を超える場合は潤滑、ダスティング防止効果が低下する。

該ポリオレフィン変性物〔I〕の水性分散液の製造は、水、該ポリオレフィン変性物〔I〕および乳化分散剤を反応容器に入れ、該ポリオレフィン変性物〔I〕の融点以上に加熱し攪拌により乳化分散後冷却するか、該ポリオレフィン変性物〔I〕と乳化分散剤との熔融混合物中に水または湯を攪拌下に投入し乳化分散後冷却するか、該ポリオレフィン変性物〔I〕の融点以上に加熱した水

の中に該ポリオレフィン変性物〔I〕と乳化分散剤との熔融混合物を攪拌下に投入し乳化分散後冷却するか、あるいは該ポリオレフィン変性物〔I〕と乳化分散剤との熔融混合物の高濃度（60%以上）水分散液に攪拌下さらに水を追加し冷却することにより容易に行なわれ得る。

また、本発明の顔料塗被紙用潤滑剤は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐水化剤、防錆防霉剤、殺虫殺菌剤、消泡剤、香料、染料あるいは顔料を含有または混合し使用してもよい。

なお、本発明における該ポリオレフィン変性物〔I〕の物性値の測定は下記の方法を用いて行った。

針入度：JIS K-2235に規定の針入度試験方法によった。ただし、測定温度25℃、針、保持具および錘の重量合計は100gr、進入時間は5秒で測定した。

酸価：試料W grをトルエンの沸点下で溶解し、指示薬としてフェノールフタレインの水とメタノール1：1の1%溶液を用い、

JIS K-2501-1980 に規定のN/10水酸化カリウム標準イソプロピルアルコール液で滴定し、淡紅色が30秒持続する時のN/10水酸化カリウム標準イソプロピルアルコール液の滴定量 AmLを測定し次式より酸価を求めた。

$$\text{酸価} [\text{mg KOH/gr}] = \frac{(A-B)N \times 56.1}{W}$$

但し、N：N/10水酸化カリウム標準イソプロピルアルコール液の規定度

B：空試験の滴定に要したN/10水酸化カリウム標準イソプロピルアルコール液の量 (mL)

密度：ASTM D-1505 による。

融点：JIS K-2207による。

分子量：GPC による数平均分子量で表示。

[実施例]

以下、実施例により本発明を説明するが、本発

明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中の%は重量%を示す。

実施例 1～9 に使用した該ポリオレフィン変性物〔I〕、比較例 1～5 に使用した組成物の組成内容を表1に示した。

表 1 組 成 内 容

例	組 成 内 容	該ポリオレフィン (1) または (2) 或いは比較例の相当品		該ポリオレフィン変性物 [1] または比較例の物性値			
		数平均 分子量	1 分子当りの 二重結合数	鹼 価 mgKOH/gr	針 入 度 dmm	融 点 ℃	密度 * gr/cc
実 施 例	1 低分子量ポリエチレンのカプリル酸付加物	1500	2.7	15	20	94	0.94
	2 低分子量ポリプロピレンのオレイン酸付加物	3000	1.9	25	3	118	0.93
	3 α -オレフィンのプロピオン酸付加物	500	1.0	41	18	85	0.94
	4 α -オレフィン (分子量340) を重合した重合物の酸付加物	1500	0.6	32	8	95	0.92
	5 エチレン-プロピレンコポリマーの無水マレイン酸付加物	2000	0.8	94	5	82	0.90
	6 低分子量ポリプロピレンの無水マレイン酸付加物	1500	2.5	89	8	102	0.93
	7 ポリブテンの無水マレイン酸付加物	1000	0.6	80	—	25℃で 液 状	0.87
	8 実施例 3 と実施例 7 の変性物の 2:1 混合物	750	0.9	54	70	63	0.90
	9 実施例 4 と実施例 7 の変性物の 3:1 混合物	1250	0.6	44	35	80	0.91
比 較 例	1 低分子量ポリエチレンのイソオクタン酸付加物	3000	0.2	1	2	110	0.94
	2 ポリプロピレンのマレイン酸付加物	30000	0.3	45	0.5 以下	190	0.93
	3 α -オレフィンのプロピオン酸付加物	84	1	300	—	25℃で 液 状	0.88
	4 低分子量酸化ポリエチレン	3000	0.5	20	1	105	0.94
	5 石油留分ワックスの酸化変性物	400	0	70	—	150℃ イースト状	0.89

* 該ポリオレフィン変性物 [1] を、アルカリまたは金属により塩または部分塩とする前の組成物の密度

実施例 1

反応容器に、表 1 の実施例 1 記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、水酸化ナトリウム 1.07gr、ポリオキシエチレンモノステアリン酸エステル (エチレンオキシド 12 モル付加物) 15gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩 (エチレンオキシド 4 モル付加物) 30% 水溶液 3gr および水 173.4gr を仕込み、120℃ に加熱し 1 時間攪拌後、40℃ に冷却し、白色液状、濃度 40% の水性分散液を得た。

実施例 2

反応容器に、表 1 の実施例 2 記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、水酸化カリウム 1.00gr、水酸化アンモニウム 1.82gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エチレンオキシド 10 モル付加物) 15gr、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 70% 水溶液 1.4gr および水 172.8gr を仕込み、180℃ に加熱し 1 時間攪拌後、40℃ に冷却し、白色液状、濃度 40% の水溶液を得た。

実施例 3

反応容器に、表 1 の実施例 3 記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、水酸化ナトリウム 2.14gr、塩化亜鉛 1.00gr、ソルビタンスステアリン酸モノエステルエチレンオキシド 10 モル付加物 10gr、N-メチルーN-オレイルタウリン 1gr 及び水 171.3gr を仕込み、100℃ に加熱し 1 時間攪拌後、40℃ に冷却し、白色液状の濃度 40% の水性分散液を得た。

実施例 4

反応容器に、表 1 の実施例 4 に記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、水酸化ナトリウム 2.00gr、ポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキシド 10 モル付加物) 15gr、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 70% 水溶液 1.00gr および水 173.3gr を仕込み、100℃ に加熱し、1 時間攪拌後 40℃ に冷却し、白色液状の濃度 40% の水性分散液を得た。

実施例 5

反応容器に、表 1 の実施例 5 に記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、水酸化カリウム 11.0gr、

ポリオキシエチレンオレイルエーテル（エチレンオキシド7モル付加物）15gr、石油スルホン酸ナトリウム塩（C₁₂）15gr および水 195.3grを仕込み、100℃に加熱し、1時間攪拌後、40℃に冷却し、白色液状の濃度40%の水性分散液を得た。

実施例 6

反応容器に、表1の実施例6記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、モノエタノールアミン9.79grおよび水 448grを仕込み、120℃に加熱し、1時間攪拌後40℃に冷却し、淡黄白色の濃度20%の水性分散液を得た。

実施例 7

反応容器に、表1の実施例7記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、ジブチルアミン11.6gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド18モル付加物）10grおよび水 196.1grを仕込み、80℃に加熱し、1時間攪拌後、40℃に冷却し、淡黄白色液状、濃度40%の水性分散液を得た。

実施例 8

エチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩（エチレンオキシド4モル付加物）30%水溶液10grおよび水170.2grを仕込み、130℃に加熱し、1時間攪拌後、40℃に冷却した。凝集物が多く見られ、良好な乳化液が得られなかった。

比較例 2

反応容器に、表1の比較例2記載のポリオレフィン変性物 100gr、水酸化ナトリウム3.21gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド12モル付加物）10gr、および水169.8grを仕込み、180℃に加熱し1時間攪拌後、40℃に冷却し白色液状、濃度40%の水性分散液を得た。

比較例 3

反応容器に、表1の比較例3記載のポリオレフィン変性物 100gr、トリエタノールアミン39.8gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド20モル付加物）8grおよび水 221.7grを仕込み、80℃に加熱し、1時間攪拌後、40℃に冷却し、白色液状、濃度40%の水性分散液

反応容器に、表1の実施例8記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、トリエタノールアミン4.24gr、水酸化カルシウム1.00gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド12モル付加物）10grおよび水 193.4grを仕込み、110℃に加熱し、2時間攪拌後、40℃に冷却し、淡黄白色の濃度40%の水性分散液を得た。

実施例 9

反応容器に、表1の実施例9記載の該ポリオレフィン変性物 100gr、トリエタノールアミン15.9gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド16モル付加物）10grおよび水 188.9grを仕込み、100℃に加熱し、1時間攪拌後、40℃に冷却し、淡黄白色液状の濃度40%の水性分散液を得た。

比較例 1

反応容器に、表1の比較例1記載のポリオレフィン変性物 100gr、水酸化カリウム0.1gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド7モル付加物）15grおよびポリオキシ

を得た。

比較例 4

反応容器に、表1の比較例4記載の酸化タイプ低分子量ポリエチレン変性物 100gr、水酸化ナトリウム1.43gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド10モル付加物）10gr、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム70%水溶液 1.4grおよび水 168.2grを仕込み、125℃に加熱し1時間攪拌後、40℃に冷却し、淡黄白色、濃度40%の水性分散液を得た。

比較例 5

反応容器に、表1の比較例5記載の酸化タイプ石油ワックス 100gr、ジエタノールアミン13.1gr、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（エチレンオキシド18モル付加物）10grおよび水 184.7grを仕込み、70℃に加熱し1時間攪拌後、40℃に冷却し、黄色、濃度40%の水性分散液を得た。

比較例 6

市販のステアリン酸カルシウム水性分散液を比較例6とした。

試験例 1

上記本発明で製造した顔料塗被紙用潤滑剤 1～9 および比較例 2～6 のものについて、ダスティングテスト、剝離テスト、顔料塗被液物性および塗被紙物性の評価を行い、結果を表 2 および表 3 に示した。

(1)ダスティングテスト、塗被紙物性の測定

顔料塗被液は、固形分換算、重量部で No.1 プレディスパーズドクレール (EMC 社、UN-90) 40部、No.2 プレディスパーズドクレール (EMC 社、HTクレール) 50部、軽質炭酸カルシウム (奥多摩工業㈱、タマパール TP-222H) 10部、ポリアクリル酸系分散剤 (サンノブコ㈱、SNディスパーサント 5040) 0.2部、水酸化ナトリウム 0.3部、カルボキシ変性アルカリ増粘ラテックス (日本合成ゴム㈱、JSR 0628) 7部、潤滑剤 0または 1.2部からなる固形分 62%、カラー PH 9.0 のグラビア塗被紙用分散液である。塗被紙は中質紙 (64gr/m²) にヘリコーターにより 600m/min で塗被し、150℃にて 30秒乾燥し作製した。塗被量は 13gr/m² である。

ダスティングテストは上記塗被紙を温度 70℃、線圧 150kg/cm のスーパーカレンダーに通紙し、チルドロール面の汚れを肉眼判定し 10点法 (10良～1不良) で評価した。

塗被紙物性は、上記塗被紙を温度 50℃、線圧 80kg/cm のスーパーカレンダーに 2回通紙した紙を用い評価を行った。結果を表 2 に示した。

(2)剝離テスト、塗被紙物性の測定

顔料塗被液はキャストコート紙用処方に基づき、No.1 プレディスパーズドクレール (UN-90) 85部、重質炭酸カルシウム (三共精粉㈱、エスカロン #1500) 15部、ポリアクリル酸系分散剤 (SNディスパーサント 5040) 0.2部、水酸化ナトリウム 0.05部、アンモニウムカゼイン 6部、SBRラテックス (日本合成ゴム、JSR 0696) 12部および潤滑剤 0または 1部からなる固形分 45%、カラー PH 9.0 の分散液である。

剝離テストは、フォーム用紙 (64gr/m²) に上記の顔料塗被液を No.22バーコーターで塗被し、130℃にて 7秒乾燥後、水を塗布すると同時にクロム

メッキし、鏡面仕上げにした、温度 100℃、線圧 100 kg/cm のスーパーカレンダーに通紙し、ニップ通過 2 秒後チルドロールに張り付いた塗被紙のチルドロール面からの剝離強度を、引張り強度測定機を用い測定することにより行った。また剝離後のチルドロール面の汚れについては、目視判定で評価を行なった。得られた強光沢のキャストコート紙について塗被紙物性の評価も行った。結果を表 3 に示した。

表 2 グスティングテスト、原料塗液物性、塗液紙物性

潤滑剤		実 施 例									比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	ブランク
グスティングテスト [10点法]		8.0	8.0	8.5	8.5	8.0	7.5	8.0	9.5	9.5	6.0	6.0	5.5	5.0	5.0	3
塗液物性	ローシヤー粘度 60rpm [cps]	1800	1800	1800	1800	1700	1700	1700	1800	1800	1700	1800	1800	1700	1700	1600
	ハイシヤー粘度 8800rpm [cps]	38.0	38.2	38.0	38.1	37.8	38.0	37.9	37.8	38.0	38.0	38.1	38.1	38.0	37.5	37.0
塗液紙物性	白 色 度 [%]	69.0	69.1	69.2	69.0	68.9	69.1	69.0	69.1	69.2	69.2	69.0	69.1	69.0	69.1	69.2
	白 紙 光 沢 [%]	73.3	73.5	73.6	73.1	73.4	73.5	73.8	74.2	74.3	73.8	73.6	73.0	72.8	72.5	72.0
	印 刷 光 沢 [%]	76.5	76.4	76.8	76.5	76.6	76.8	76.8	77.5	77.7	76.3	76.8	76.5	76.1	75.5	75.4
	ドライビック [10点法]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8.5
	K & N インキ受感性 [%]	20.3	20.4	20.1	20.5	20.4	20.6	20.4	20.2	20.5	20.3	20.6	20.5	20.3	20.0	20.0
	網点欠落率 [%]	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3	1.4	1.2	1.2	1.2	1.3	1.4	1.4	1.4	1.5
	平滑度 [sec]	1020	1070	1100	1050	1100	1080	1010	1110	1100	1100	1100	1080	1050	1000	1000

表 3 剥離テストおよび塗液紙物性

潤滑剤		実 施 例									比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	2	3	4	5	6	ブランク
剥離テスト	剥離強度 [gf/cm]	23	37	22	26	43	35	30	8	5	63	73	75	82	95	剥離せず
	チルドロールの汚れ*	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○～ △	○～ △	○～ △	△	△	×
塗液紙物性	白 紙 光 沢 [%]	86.0	86.5	87.3	85.5	86.0	85.8	85.6	88.3	88.1	87.0	87.5	85.0	83.5	83.0	—
	印 刷 光 沢 [%]	98.0	98.2	98.5	97.9	98.0	98.0	98.1	99.2	99.4	98.3	98.6	97.5	97.0	96.8	—
	湿し水インキ着肉性 [10点法]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	7.5	7.5	—
	ドライビック [10点法]	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	—
	ウェットビック [10点法]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	—

* チルドロールの汚れ：目視判定した。

◎…汚れ全く無し、○…汚れほとんど無し、△…かなり汚れる、×…激しい汚れ有り

〔発明の効果〕

本発明の顔料塗被紙用潤滑剤は、上記試験例から明らかな如く、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、キャストドラム等の潤滑、ダスティング防止に非常に優れた効果を発揮し、連続操業時間の延長や操業速度のスピードアップを可能ならしめ、生産性の向上、紙の生産コストの低減が可能となる。また光沢の向上効果も認められるなど、紙の品質も向上するものである。

上記の効果により、本発明の顔料塗被紙用潤滑剤は顔料塗被紙の塗被液用の潤滑、ダスティング防止またはブロッキング防止剤として、塗料用のブロッキング防止、平滑化剤などとして有用である。

これらの用途において、本発明の潤滑剤は、塗被組成物固形分に対し潤滑剤固形分で通常0.01～10重量%の添加量で有効に機能する。

特許出願人 サンノブコ株式会社
代 理 人 弁理士 船 越 康 弘